

## 화학양론 조성의 물라이트 합성거동과 입자형상에 미치는 전구체 pH의 영향

이재언 · 김재원 · 정연길<sup>†</sup> · 장중철\* · 조창용\*\*

창원대학교 재료공학과  
\*한국전력공사 전력연구원 발전연구실  
\*\*한국기계연구원 내열재료그룹

### Effects of Precursor pH on Synthesizing Behavior and Morphology of Mullite in Stoichiometric Composition

Jae-Ean Lee, Jae-Won Kim, Yeon-Gil Jung<sup>†</sup>, Jung-Chel Chang\* and Chang-Yong Jo\*\*

Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University  
# 9, Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773

\*Power Generation Lab., Korea Electric Power Research Institute

Korea Electric Power Co. 103-16 Munji-dong Yusung-ku Daejeon, 305-380

\*\*High Temperature Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials  
# 66, Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010

(2002년 5월 27일 받음, 2002년 7월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** Stoichiometric mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) precursor sol has been prepared by sol-gel method. The effects of the precursor pH and sintering temperature on the synthesizing behavior and morphology of mullite have been studied. Mullite precursor sol was prepared by dissolution of aluminum nitrate enneahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) into the mixture of silica sol. Precursor pH of the sols was controlled to acidic condition ( $\text{pH} \leq 1 \sim 1.5$ ) and to basic condition ( $\text{pH} \geq 8.5 \sim 9$ ). The synthesized aluminosilicate sols were formed under 20 MPa pressure after drying at  $150^\circ\text{C}$  for 24 hours, and then sintered for 3 hours in the temperature range of  $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ . From TGA/DTA analysis, total weight loss in the aluminosilicate gel of the acidic sample was  $\approx 56\%$  and that of the basic sample was  $\approx 85\%$ , indicating that the synthesizing temperature of mullite phase for acidic and basic samples was above  $1200^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$ , respectively. The morphologies of the synthesized mullite were fine and needle-like (or rod-like) for acidic sample, and granular for basic sample that has been sintered above  $1300^\circ\text{C}$ . It was found that the morphology of mullite particle was predominantly governed by precursor pH and sintering temperature.

**Key words** : Sol-gel method, Mullite, Synthesis, Morphology, Precursor pH, Sintering temperature

### 1. 서 론

물라이트 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계의 화합물로서 고온강도와 크리프(creep) 저항성, 열적·화학적 안정성과 우수한 유전특성 및 전기절연성 등과 같은 우수한 물성을 가지므로 내화재, 구조재료로 사용될 뿐만 아니라 반도체 기관재료로 활용되고 있다.<sup>1~7)</sup> 이러한 물라이트는 sillimanite 광물이나 kaoline 계열 광물을 열분해하여 제조하고 있으나 많은 불순물의 함유로 인해 물라이트의 물성이 저하되므로 고순도의 물라이트 합성이 요구되어 왔다. 현재 화학적으로 균일한 고순도 물라이트 분말 제조법은 침전법(precipitation method), 미립의 졸과 알록사이드를 포함한 졸-겔법(sol-gel method) 등과 같은 공정이 널리 알려져 있다.<sup>5,8)</sup> 이들 중 졸-겔법은 일반적인 물라이트 제조 방

법에 비하여 비교적 낮은 소결온도( $980 \sim 1250^\circ\text{C}$ )에서 고순도 물질을 제조할 수 있을 뿐 아니라, 출발 원료가 분자단위로 혼합되어 있으므로 매우 균질한 다성분 세라믹을 제조할 수 있다.

이러한 졸-겔법 또는 침전법에 의한 물라이트 제조는 단상(monophase)과 2상(diphase)의 서로 다른 전구체로부터 합성되어질 수 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>9~12)</sup> 단상인 경우<sup>9,10)</sup>,  $980^\circ\text{C}$  부근에서 물라이트의 결정화가 일어나며, 2상인 경우는  $1250^\circ\text{C}$  이상에서 결정화가 이루어진다.<sup>9~12)</sup> 한편, 졸-겔법에 의해 합성된 물라이트 입자의 형상은 출발물질과 합성방법에 따라 침상 또는 휘스커 형태와 같이 다양하게 나타난다고 알려져 있으며<sup>13~16)</sup>, 침상 물라이트는 입자들 간의 "jigsaw" 결합으로 인해 구형의 물라이트에 비해 열저항성(thermal shock resistance) 및 높은 강도

<sup>†</sup> E-mail: jungyg@sarim.changwon.ac.kr

를 발현할 수 있다고 보고되고 있다.<sup>17)</sup> 그러나 물라이트 입자와 형상을 제어하기 위한 물라이트 전구체 졸의 제조 방법은 알루미늄 전구체인 보헤마이트(boehmite)와 실리카 전구체인 TEOS (tetraethylorthosilicate)와 같은 유기 실리카의 가수분해 및 졸의 pH 조절에 의해 가능하다고 그 결과가 알려져 있으나<sup>13)</sup>, 수용성 매체에서 pH를 조절하여 물라이트 입자의 제조와 형상을 제어하는 연구는 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄 염(aluminum nitrate enneahydrate) 그리고 콜로이달 실리카(colloidal silica)로부터 졸-겔 방법에 의하여 화학양론적인 물라이트( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 전구체 졸을 제조하였으며, 이때 전구체 졸의 pH를 조절하여 물라이트의 합성거동에 미치는 영향을 관찰하였다. 이와 함께 각 소결온도에서 전구체 졸의 pH가 물라이트 입자 형상에 미치는 영향을 합성거동과 연계하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발물질 및 제조

본 연구에서는 물라이트 합성을 위해 알루미늄 염( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Junsei Chemical Co., Japan)과 콜로이달 실리카(Nalcoag 1130, 30%, U.S.A)를 출발원료로 사용하였다. 알루미늄실리케이트 졸(aluminosilicate sol)의 pH 조절을 위해  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 사용하였으며, 본 연구에서 사용한 물라이트 합성공정 및 실험방법은 Fig. 1에 나타내었다.

상온에서  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 콜로이달 실리카 수용액에 용해시킨 뒤  $70^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간동안 충분히 교반시켜 화학 양론적인 물라이트 조성( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )인 알루미늄실리케이트 졸을 합성하였다. 알루미늄실리케이트 졸의 초기 pH는 산성( $\text{pH} \leq 1 \sim 1.5$ )이었으며, 알루미늄실리케이트 졸에  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액을 첨가하여 염기성( $\text{pH} \geq 8.5 \sim 9$ )으로 조절하였다. 두 가지 형태의 졸은 약  $150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 24시간동안 건조기에서 건조하여 알루미늄실리케이트

겔을 제조하였다.

### 2.2. 특성분석

pH조절에 의해 제조한 산성 및 염기성 알루미늄실리케이트 겔의 건조분말은 알루미늄 유발에서 미세하게 분쇄한 후, TGA/DTA (TG/DTA, SDT2960, TA Instrument, U.S.A)를 이용하여 승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $1400^\circ\text{C}$ 까지 열분석을 수행하였다. 건조된 분말들은  $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 3시간동안 열처리한 후 X-선 회절분석(XRD, Philips, X-pert MPD, PW 3040, Holland)과 FT-IR (NICOLET IMPACT 410 DSP, U.S.A) 분석을 통해 온도에 따른 물라이트 결정상의 형성거동을 관찰하였다.

산성 및 염기성 건조 겔의 분말은 직경 12mm인 금속 몰드에서 20 MPa의 압력으로 일축가압하여 성형하였다. 성형체는  $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서  $100^\circ\text{C}$ 의 간격으로 3시간동안 소결한 뒤 40% HF 용액으로 에칭(etching)한 후, 주사전자현미경(SEM, S2400, Hitachi, Japan)으로 미세구조와 입자형상을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열분석(TGA/DTA)

알루미늄실리케이트 졸 제조에 있어 초기 졸이 산성인 상태는 반투명하고 균일한 성질을 나타내었으나,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 에 의해 조절된 염기성인 졸은 상대적으로 불투명하였다. 일반적으로 물라이트 전구체의 합성은 알루미늄과 실리콘을 함유한 혼합물의 가수분해(hydrolysis)와 축합반응(condensation reaction)에 의해 이루어지며, 이상적인 분자단위(molecular level)의 전구체 졸은 알루미늄과 실리콘의 Al-OH와 Si-OH 그룹을 포함하는 축합반응에 의한 -Si-O-Al- (alumino siloxan bonds)의 형성에 의해 제조될 수 있다. 그러나 -Si-O-Si-와 -Al-O-Al- bond와 같은 반응도 함께 유도될 수 있으므로 이러한 물라이트 전구체 졸의 화학적 특성은 계의 pH에 크게 의존한다. 이러한 열처리 이전의 pH에 따른 전구체 거동에 대한 연구는 기존연구에서 이미 XRD, FT-IR, SEM 등을 통해 계의 균질성 및 물리화학적 성질을 확인한 바 있다.<sup>18,19)</sup>

물라이트의 화학양론적 조성에 대한 건조 겔의 TGA/DTA 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전체 열중량 손실은 산 영역의 겔에서는  $\approx 56\%$ 의 손실을 나타냈으며 상대적으로 염기 영역의 겔에서는  $\approx 85\%$ 의 높은 무게감량을 나타내었다. 이러한 무게감량의 차이는 염기성 졸의 제조 시 pH 조절 첨가제로 첨가되었던  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 알루미늄 염과의 반응 후 생성된 부산물인  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 열분해에 따른 무게 함량 손실과 연관됨을 알 수 있다.<sup>20)</sup> 한편, Fig. 2의  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  영역에서 완만하고 작은 흡열 피크들은 aluminum hydrate의 분해와 저온상 알루미늄( $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )로의 상전이에 따른 것으로 사료되어진다.<sup>20)</sup> 산성시료의 경우  $910^\circ\text{C}$  및  $965^\circ\text{C}$  부근에서 작은 날카로운 발열 피크들이 나타났으며, 이러한 피크들은  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이와 물라이트 형성에 연관되어 나타나는 것으로 사료된다.<sup>16, 20-22)</sup> 또한  $1200^\circ\text{C}$  이상에서의 완만한 발열 피크

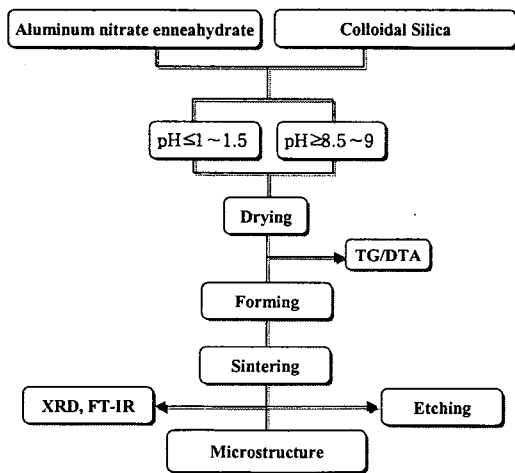


Fig. 1. Experimental procedure of sol-gel process for mullite synthesis.

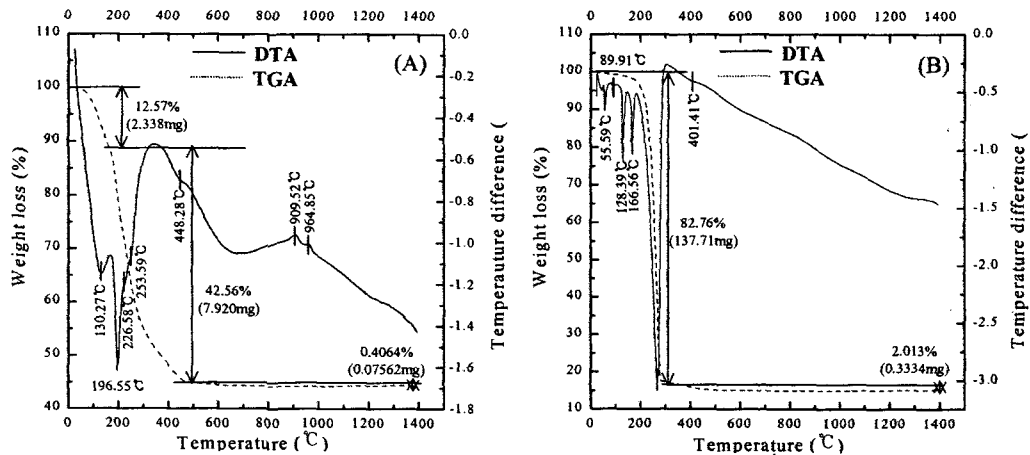


Fig. 2. TGA/DTA curves of mullite precursors with (A) acidic sample ( $\text{pH} \leq 1 \sim 1.5$ ) and (B) basic sample ( $\text{pH} \geq 8.5 \sim 9$ ).

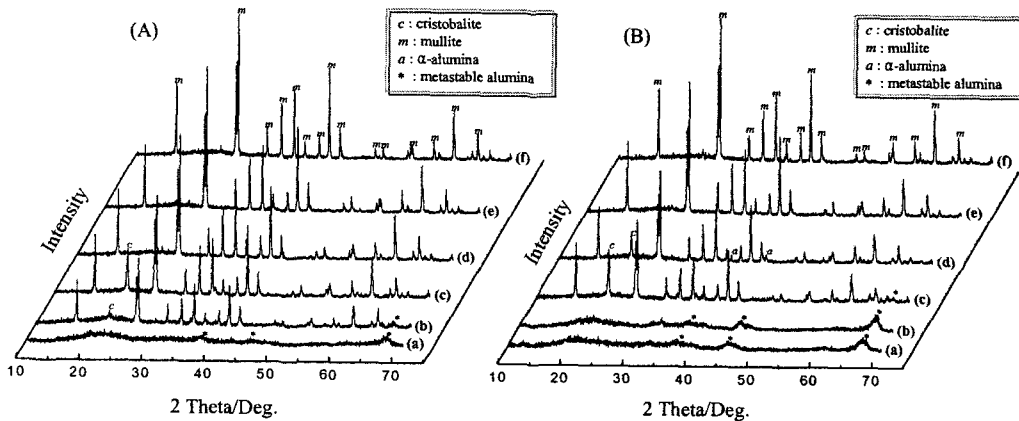


Fig. 3. XRD analysis of gels transformed with (A) acidic sample ( $\text{pH} \leq 1 \sim 1.5$ ) and (B) basic sample ( $\text{pH} \geq 8.5 \sim 9$ ) at various heat treatment temperatures: (a)  $1100^\circ\text{C}$ , (b)  $1200^\circ\text{C}$ , (c)  $1300^\circ\text{C}$ , (d)  $1400^\circ\text{C}$ , (e)  $1500^\circ\text{C}$ , and (f)  $1600^\circ\text{C}$ .

는 단상의 플라이트 전구체의 영향이며 초기 졸의 균일한 혼합정도를 나타낸다. 즉, 이러한 온도에서 나타나는 발열 피크들은 초기 졸의 균질성 (Al-Si) 과 깊은 관계가 있다. 한편, 염기성 시료는 상대적으로  $1200^\circ\text{C}$  까지 발열 피크가 나타나지 않았다. 일반적으로 열분석 결과, 2상 겔에서는 약  $1250^\circ\text{C}$  까지 발열 피크가 나타나지 않는다고 알려져 있다.<sup>9,10</sup> 본 연구에서의 염기성 시료는  $1300^\circ\text{C}$  이상에서 완만한 발열 피크를 보이며, 이는 플라이트의 결정화를 의미하며 초기 졸의 불균일한 혼합성에 의한 것으로 산성시료에서보다 플라이트 결정화가 늦게 나타남을 예측할 수 있다.

### 3.2. X-선 회절분석

Fig. 3은 각 소성 온도에서 열처리된 알루미늄실리케이트 겔 분말의 XRD 결과들이다.  $1100^\circ\text{C}$  로 소성하였을 경우 (Fig. 3A-(a)), 알루미늄 안정상인  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 비정질 실리카 상이 동시에 혼재하고 있다.  $1200^\circ\text{C}$  온도로 열처리한 산성시료에서는 (Fig. 3A-(b)) 플라이트와 결정질 크리스탈라이트 (cristobalite) 그리고  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타나고 있으며, 염기 영역에서는 (Fig. 3B-(b)) 비정질상

이 여전히 존재하고 있다. 따라서 플라이트 결정상은 염기 영역에서보다 산 영역에서 우선적으로 형성됨을 알 수 있다. XRD에서 플라이트 피크의 크기 (intensity)는 열처리 온도가 증가할수록 전반적으로 증가함을 알 수 있다. 산성 시료에서의 크리스탈라이트 피크 크기는  $1300^\circ\text{C}$  까지 (Fig. 3A-(c)) 서서히 증가하다가  $1400^\circ\text{C}$ 에서는 (Fig. 3A-(d)) 전혀 관찰되지 않았다. 이는 미반응한 잔류 크리스탈라이트 상이 고온에서 알루미늄실리케이트 상으로의 재 흡수가 일어나기 때문이다. 염기성 시료를  $1400^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우 (Fig. 3B-(d)), 전형적인 2상 겔의 양상을 보여주고 있다. 즉, 미반응한 잔류 크리스탈라이트 결정상과  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로부터 상전이한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 결정상이 혼재함을 알 수 있다. 이러한 복합상은  $1500^\circ\text{C}$ 의 열처리 온도에서 (Fig. 3B-(e)) 완전한 플라이트화가 이루어짐을 알 수 있다.

Sacks<sup>23)</sup>는 알루미늄과 실리카의 입경이 마이크로미터 크기 (micrometer size)의 상태로 혼합되었을 때  $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ 에서 완전한 플라이트 결정화가 일어난다고 보고하

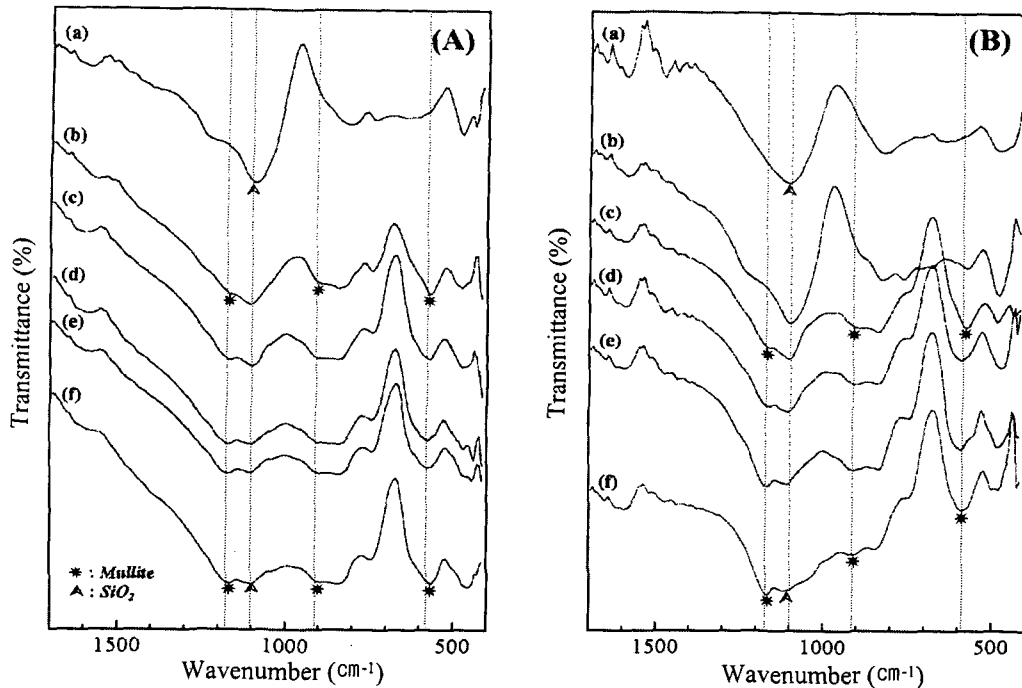


Fig. 4. FT-IR spectra of (A) acidic sample ( $\text{pH} \leq 1 \sim 1.5$ ) and (B) basic sample ( $\text{pH} \geq 8.5 \sim 9$ ) at various heat treatment temperatures: (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, (d) 1400°C, (e) 1500°C, and (f) 1600°C.

였다. 또한, Schneider<sup>24)</sup>는 입자간의 결합 형태 (type I : 원자단위, type II : 분자단위 또는 클러스터, type III : 산화물계)에 따라 물라이트의 형성에 미치는 영향을 연구하였으며, 분자단위의 정도로 혼합된 졸의 상태는 1000~1100°C의 온도영역에서 결정질 물라이트를 생성시킬 수 있는 것으로 보고하였다. 이와 함께, Okada<sup>25)</sup>는 입자의 혼합상태에 따라 type A : 졸 그리고/혹은 산화물의 혼합, type B : 침전물, type C : 점토질 광물, type D : 유리질 상태 등의 4가지로 분류하고 있다.

따라서 본 연구의 XRD 분석결과, 물라이트 결정상의 형성은 전반적으로 1200~1300°C의 온도범위에서 나타났다. 특히, 산성영역의 물라이트 전구체 겔을 1200°C로 열처리하였을 경우 물라이트 결정상이 형성되었으며, 이와 같은 산성인 졸의 혼합형태는 Schneider가 제시한 type II와 Okada의 type A 및 B와 가까운 조건임을 알 수 있다. 그러나 염기성 영역의 물라이트 전구체 겔을 동일온도(1200°C)에서 열처리하였을 경우 물라이트 결정상은 관찰되지 않았으며, 물라이트 결정상의 생성을 위한 열처리 온도는 1300°C로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 물라이트 결정상은 염기 영역에서보다 산 영역에서 우선적으로 형성됨을 알 수 있으며, 염기성 전구체 졸의 혼합형태는 Schneider의 type II와 Okada의 type C의 조건임을 알 수 있다.

### 3.3. FT-IR 분석

산성 및 염기성 알루미늄실리케이트 겔 분말을 1100~1600°C 범위의 온도에서 열처리한 후 FT-IR 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 산성 시료(Fig. 4A)의 경우, 1100°C의 열처리에서는 (Fig. 4A-(a)) 1100 cm<sup>-1</sup> 영역에서

실리카가 갖는 Si-O 결합의 신축진동 (stretching vibration)에 해당되는 흡수 피크가 관찰되었으며, Fig. 3의 XRD 분석 결과에서도 알루미늄 준안정상인  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 비정질 실리카 상이 동시에 혼재하고 있음을 이미 확인할 수 있었다. 한편, 1200°C에서 열처리하였을 경우 (Fig. 4A-(b)), 1180 cm<sup>-1</sup>, 900 cm<sup>-1</sup>, 그리고 570 cm<sup>-1</sup> 영역에서 물라이트에 해당되는 흡수 피크가 관찰되었으며, 열처리 온도가 점차 증가할수록 물라이트 피크의 세기가 서서히 증가함을 알 수 있다. 염기성 시료 (Fig. 4B)의 경우, 1100 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타나는 비정질 실리카의 신축진동 피크는 알루미늄실리케이트 겔의 소성온도가 1100°C, 1200°C인 영역에서 (Fig. 4B-(a) 및 (b)) 관찰되었으며, 800 cm<sup>-1</sup> 영역에서 알루미늄 준안정상인  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 해당되는 흡수 피크가 관찰되었다. 준안정상의 알루미늄의 진동 흡수 피크는 1300°C의 소성온도에서 (Fig. 4B-(c)) 900 cm<sup>-1</sup>로 이동하였다. 이러한 주파수 영역 (900 cm<sup>-1</sup>)은 물라이트에 해당하는 진동 흡수 피크로서, 염기성 시료에서는 산성시료에 비해 물라이트 생성 온도가 1300°C로 더 높게 나타났다.

이러한 결과로 보아 물라이트 생성거동은 산성시료 (A)가 염기성 시료 (B)에 비해 더 낮은 열처리 온도에서 진행되며 Fig. 3의 XRD분석결과와 일치함을 알 수 있다. 결과적으로, 졸의 pH에 따른 물라이트의 생성 거동의 차이는 물라이트 전구체 졸의 제조 시에 Al-Si 간의 균질한 혼합성과 직접적으로 깊은 관계가 있음을 확인할 수 있다. 특히, 산성시료의 경우 초기 졸의 혼합성은 분자단위 또는 클러스터형태로 존재함을 예측할 수 있으며, 본 연구의 초기 물라이트 전구체 졸의 혼합정도가 Schneider의 연구와 유

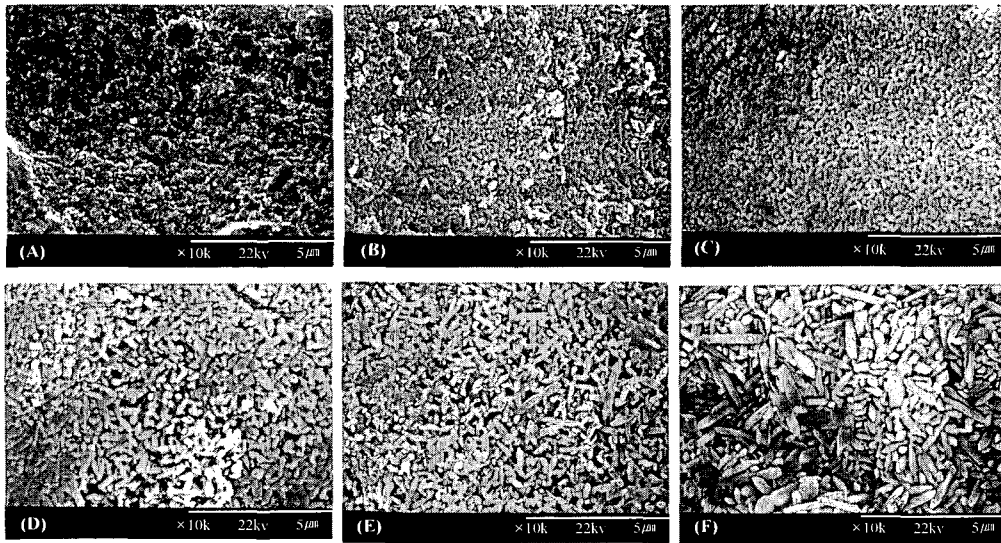


Fig. 5. SEM micrographs of acidic sample ( $\text{pH} \leq 1 \sim 1.5$ ) sintered at  $1100 \sim 1600$  °C for 3 hours and then etched with 40%-HF solution: (A) 1100 °C, (B) 1200 °C, (C) 1300 °C, (D) 1400 °C, (E) 1500 °C, and (F) 1600 °C.

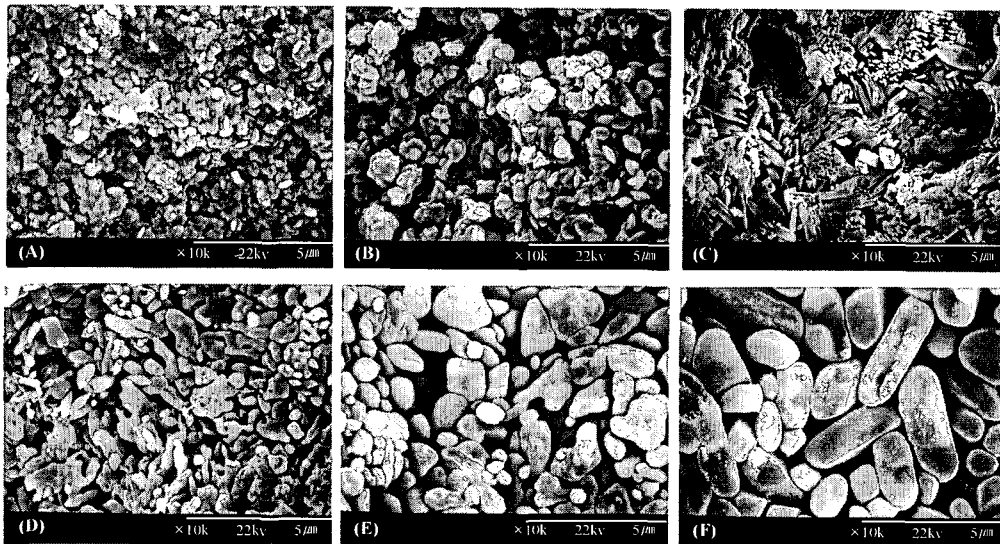


Fig. 6. SEM micrographs of basic sample ( $\text{pH} \geq 8.5 \sim 9$ ) sintered at  $1100 \sim 1600$  °C for 3 hours and then etched with 40%-HF solution: (A) 1100 °C, (B) 1200 °C, (C) 1300 °C, (D) 1400 °C, (E) 1500 °C, and (F) 1600 °C.

사함을 알 수 있다.<sup>24)</sup>

#### 3.4. 미세구조 및 입자형상

산성 및 염기성 알루미늄노실리케이트 겔 성형체를  $1100 \sim 1600$  °C 범위의 온도에서 소결한 후 주사전자현미경 (SEM)을 통해 관찰한 미세구조를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6의 결과는 Fig. 3의 XRD 분석에서 열처리 온도에 따른 물라이트 결정상의 생성결과와 일치됨을 알 수 있으며, 화학양론적 물라이트 조성을 가진 알루미늄노실리케이트 졸의 pH가 물라이트 결정상의 생성과 입자의 형상에 미치는 효과를 나타낸 것이다.

Fig. 5(A)는  $1100$  °C에서 소결한 산성 알루미늄노실리케이트 겔의 미세구조를 나타낸 것이며, Fig. 3의 XRD 분석 결과에서 이미 언급한 바와 같이 물라이트 결정상은 관찰할

수 없었다. 즉, 산성 전구체 겔의 경우  $1100$  °C의 소결온도에서 비정질 실리카와 비정질  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 만이 존재하였다. 그러나 소결온도가  $1200$  °C로 증가할 경우 (Fig. 5(B)), 입자 길이가 약  $0.5 \mu\text{m}$ 인 rod type 또는 granule type의 물라이트 결정상이 형성됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5(B~F)에서와 같이 소결온도가  $1200 \sim 1600$  °C 범위로 더욱 증가함에 따라 granule type의 입자는 Fig. 5(F)에서와 같이 길이가 약  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ , 너비가  $1 \mu\text{m}$ 이하의 크기인 rod type의 입자로 성장하였다. 한편, 염기성 시료인 Fig. 6(A) 및 (B)에서는 XRD 분석 결과와 같이 준안정상의 비정질 실리카와  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 혼재하는 미세구조를 나타내었다. 소결온도가  $1300$  °C인 Fig. 6(C)에서는 needle type의 다발형태의 물라이트가 관찰되었다. 특히, Fig. 6(D)에서

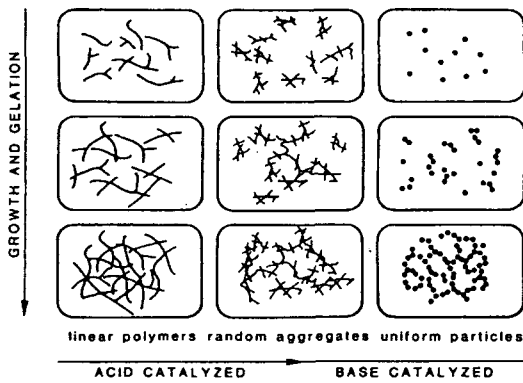


Fig. 7. Schematic modeling of gel structure for acid and base catalyzed reactions.<sup>24)</sup>

보는 바와 같이 소결온도가 1400℃ 이상으로 증가할수록 다발형태의 침상형 물라이트 입자들의 성장이 일어나기 시작하였으며, 소결온도가 1600℃로 증가하였을 때 길이가 약 2~5 μm, 너비가 1~2 μm인 형상의 물라이트 입자가 형성됨을 보여주고 있다.

결과적으로 산성 시료의 경우 소결온도가 증가할수록 생성되는 물라이트 결정상은 구형으로부터 막대형의 형상으로 성장하였으며, 염기성 시료의 경우 소결온도가 증가할수록 생성되는 물라이트 입자의 형상은 다발 침상형 상태의 결정상으로부터 구형의 형상으로 성장이 일어남을 알 수 있었다. 따라서 알루미늄실리케이트 전구체 졸의 초기 pH가 물라이트 형성과 형상에 지대한 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 그러나 수용성 매체에서 전구체 pH가 물라이트 결정상의 생성과 입자의 형상에 미치는 영향에 대한 메커니즘이 아직 명확하게 규명되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서 이러한 초기 졸의 pH조건이 최종 물라이트 상의 생성과 물라이트 입자의 형상에 미치는 영향을 Ring<sup>26)</sup>의 연구와 연계하여 고찰하였다. Ring은 비수계 매체에서 silicon ethoxide의 겔화와 성장에 미치는 pH의 영향에 관한 모델을 제시하였으며, Fig. 7에서 pH에 따른 silicon ethoxide의 겔화와 성장을 도식적으로 나타내었다. 산성의 영역에서 알킬기(alkyl groups)와 hydronium ion (H<sup>+</sup>)의 치환과 관계된 2분자(bimolecular) 치환 메커니즘에 의한 가수분해는 수화된 모노머(hydrolyzed monomers)의 빠른 축합반응과 함께 더욱 크고 선형적인 분자체(molecules)를 유도하며, 염기 영역에서의 가수분해는 알킬기와 hydroxyl ion(OH<sup>-</sup>)의 친핵성 치환반응에 의해 빠른 축합반응이 발생한다고 보고하였다.<sup>26)</sup>

본 연구에서 알루미늄실리케이트 졸의 초기 pH가 생성된 물라이트의 형상에 미치는 원인은 다음과 같이 예상할 수 있다. 즉, 산성인 졸의 경우 겔 상에서 수화 알루미늄실리케이트 복합체(aluminosilicate hydrate compound)와 같은 형태의 알루미늄-실리카 전구체에서는 물라이트 형성이 빨리 일어난다.<sup>27)</sup> 그러나 염기성인 알루미늄실리케이트 졸의 경우 응집체(flocculates)가 형성된다. 즉, 알루미늄실리케이트 졸의 pH가 높을수록 생성되는 겔화(gelation)

에 의한 1차 입자(primary particle)들은 커지고 상대적으로 network를 적게 구성함을 알 수 있다. 그 이유는 수용액 내에서 수산기(OH<sup>-</sup>)를 포함한 알루미늄실리케이트 모노머(monomer)의 과포화도와 관계하기 때문이다. 즉, 알루미늄실리케이트 졸의 pH가 높을수록 알루미늄실리케이트 모노머의 과포화도는 낮아진다. 이러한 경우에는 생성된 핵(nuclei)들이 상호 network를 구성하는 속도보다는 핵들이 성장하는 속도가 상대적으로 커지므로 1차 입자들이 보다 크게 형성되는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 본 연구의 결과에서 산성 시료의 알루미늄실리케이트 졸은 선형 network 결합에 의해 고온에서의 길이 성장에 영향을 주었으며, 염기성 졸에서는 응집된 겔화 거동에 의해 알루미늄실리케이트 1차 입자들은 커지고 상대적으로 네트워크를 적게 구성함으로써 소결 시 물라이트 입자의 생성과 형상에 영향을 미친 것으로 사료된다.

그러나 본 연구의 초기 물라이트 전구체 졸의 제조 방법은 Anilkumar<sup>13)</sup> 등이 제시한 비수용성 매체에서의 연구와는 다른 수용성 매체에서 졸-겔법을 통한 합성이므로 이러한 메커니즘은 아직 명확히 규명되지 않고 있다. 또한 전구체 졸의 pH를 조절하여 물라이트 입자의 제조와 형상을 제어하는 부분에 있어서, Anilkumar 등은 pH가 낮은 졸(산성)의 경우 합성되어진 물라이트 결정상의 형상은 막대형의 입자로 성장하였으며, pH가 높은 졸(염기성)의 경우 구형의 미세 입자가 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 염기성 시료에서보다 산성 시료에서의 물라이트 입자크기가 더욱 큼을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 산성 시료에 비해 염기성 시료로부터 합성된 물라이트 결정상의 입자크기가 클 뿐만 아니라 수계 매체에서의 졸-겔법을 통한 합성이므로 Anilkumar 등의 연구와는 차이점이 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수용성 매체에서 알루미늄 염과 콜로이드알 실리카로부터 sol-gel법을 이용하여 물라이트(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) 전구체 졸을 제조하였으며, 소결온도 및 전구체 pH가 물라이트의 형성과 입자형상에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 상온에서 알루미늄 염과 콜로이드알 실리카를 수용액에 용해시킨 뒤, 70℃의 온도에서 약 2시간동안 교반하였을 때 불투명한 알루미늄실리케이트 졸을 제조할 수 있었으며, 촉매인 수산화 암모늄(NH<sub>4</sub>OH)을 첨가할수록 졸의 상태는 불투명하였다.

2) 알루미늄실리케이트 건조 겔의 열분석 결과 염기성 시료에서 형성되는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 열분해에 의해 산성 시료에 비해 보다 큰 무게 감소를 나타내었으며, 400~450℃부근에서 저온상 알루미늄(η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 관찰되었다. 산성 시료는 1200℃부근에서 물라이트의 상전이로 보이는 완만한 발열 피크를 확인하였으며 염기성 시료에서는 1300℃부근에서 완만한 발열 피크를 확인하였다.

3) X-ray와 적외선 분광법을 이용하여 열처리된 건조 겔의 화학양론적 물라이트 결정화 온도를 관찰한 결과 산성

시료에서는 1200℃, 그리고 염기성 시료에서는 1300℃로 확인되었다.

4) 소결온도가 증가함에 따라 플라이트의 입자형상은 산성 영역에서는 막대형태 또는 구형형태 (granule type or rod type)에서 침상형태 (needle type)으로 전이하였으며, 염기 영역에서는 침상형태에서 구형의 형태로 전이하였다. 이는 초기 졸의 균질성과 관계되며 염기성 시료에서는 겔의 응집에 의해 polysiloxane (-Si-O-Si-) 결합을 다량 형성하여 과량의 액상 출현에 의해 낮은 온도 (1300℃)에서 다발 침상형 결정상으로 성장한 것으로 판단된다. 또한 염기성 시료에서 산성 시료에 비해 결정상의 입자크기가 크게 나타났으며 이는 비수계를 통한 Anilkumar의 연구결과와는 반대되는 결과로 나타났다.

결론적으로 초기 전구체의 pH가 소결 시 플라이트의 생성온도와 입자형상에 직접적으로 영향을 줄 수 있었으며, 또한 초기 전구체 pH의 조절로 플라이트 입자형상과 크기를 다양하게 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-003-E00380)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- P.C. Dokko, J.A. Pask, K.S. Nazdiyasi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150 (1997).
- R.R. Tummala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 99 (1983).
- I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343 (1991).
- J. Klug and S. Prochaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 750 (1987).
- K. Okada et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1633 (1991).
- T.I. Mah and K.S. Mazdiyashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 699 (1983).
- Y.G. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **7**, 773 (1999).
- Y. Hirata, K. Sakeda, V. Matsuchma, K. Schimada, V. Ishihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 995 (1989).
- D.W. Hoffman, R. Roy, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 468 (1984).
- I. Jaymes, A. Douy, D. Massiot, J.P. Coutures, *J. Mater. Sci.*, **3**, 4581 (1996).
- S. Rajendran, H.J. Rossell, J.V. Sanders, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4462 (1990).
- A.K. Chakraborty, *J. Mater. Sci.*, **29**, 6131 (1994).
- G.M. Anilkumar, P. Mukundan, A.D. Damodaran, K. G. W. Warriar, *Mater. Lett.*, **33**, 117 (1997).
- K. Okada and N. Otuska, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2414 (1991).
- J.S. Hong, X.X. Huang, J.K. Guo, *Mater. Lett.*, **24**, 327 (1995).
- K.C. Song, *Mater. Lett.*, **35**, 290 (1998).
- B.L. Metcalfe and J.H. Sant, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **74**(6), 193 (1975).
- J.W. Kim, H.C. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe and J.C. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **10**(3), 233 (2000).
- J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe, J.C. Kim and Y.K. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**(12), 1188 (1999).
- C.G. Ha, Y.G. Jung, J.W. Kim, C.Y. Jo, U. Paik, "Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina", *Mater. Sci. & Eng. A.*, in press.
- H. Schneider, K. Okada, J.A. Pask, "Mullite and Mullite Ceramics", John Wiley & Sons, 1994.
- J. Temunjin, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, *Ceram. Inter.*, **25**, 85 (1999).
- M.D. Sacks, H.W. Lee, J.A. Pask, "A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating high density mullite", In : S. Somiya, R.F. Davis, J.A. Pask (Eds.), "Ceramic Transactions", Vol 6, "Mullite and Mullite Matrix Composites", Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1990).
- H. Schneider, B. Saruhan, D. Voll, I. Merwin, A. Sebald, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **11**, 87 (1993).
- K. Okada, N. Otsuka, "Formation process of mullite", In : S. Somiya, R.F. Davis, J.A. Pask (Eds.), "Ceramic Transactions", Vol 61, "Mullite and Mullite Matrix Composites", Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1990).
- T.A. Ring, "Fundamentals of Ceramic powder processing and synthesis", 340, Academic Press, 1996.
- A. chakravorty, D.K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(11), 978 (1998).